

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-55568

(43)公開日 平成5年(1993)3月5日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 L 29/784 29/28		8728-4M 9056-4M	H 0 1 L 29/ 78	3 1 1 B

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-215748

(22)出願日 平成3年(1991)8月28日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 南方 尚

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 有機薄膜トランジスタ

(57)【要約】

【目的】 本発明の課題は、製造が容易でかつ表面性、平滑性に優れた膜質を有し、かつすぐれた電気的特性を兼ね備えた有機トランジスタを提供することを目的とするものである。

【構成】 ドーピングが施された縮合ベンゼン環の数が4以上13以下である縮合多環芳香族化合物薄膜を用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタである。本発明のトランジスタはアクセプタまたはドナー分子がドーピングされた縮合多環芳香族化合物の半導体特性を利用したものである。

【効果】 本発明のトランジスタは通常の無機材料、有機材料の半導体素子と異なり作製が容易でありかつ優れた電気的特性を示す。該トランジスタの製造において基板温度が常温で行えるため種々の基板上にトランジスタが形成可能である。また、膜質として表面性・平滑性などに優れるため工業上有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドーピングが施された縮合ベンゼン環の数が4以上13以下である縮合多環芳香族化合物薄膜を用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタ

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、トランジスタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 これまでSi、ガリウムヒ素などの無機材料を用いた半導体トランジスタが知られている。これらのトランジスタは半導体のp-n接合、MIS（金属-絶縁体-半導体）構造を用いたものであり、それにより整流、増幅などの特性を示すものである。有機材料を用いたトランジスタは考案されているが、通常有機薄膜の薄膜形成が困難であるためトランジスタ作製が難しかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、作製が容易で優れた特性を有する有機薄膜トランジスタを提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、薄膜形成能の優れた有機薄膜を用いたトランジスタを得るべく鋭意検討を重ねた結果、有機半導体である芳香族化合物の良質の薄膜を用いた有機薄膜トランジスタを見だし、本発明を成すに至った。すなわち本発明は、ドーピングを施した縮合ベンゼン環の数が4以上13以下である縮合多環芳香族化合物薄膜を用いることを特徴とする有機薄膜トランジスタである。本発明のトランジスタは縮合多環芳香族化合物の薄膜が半導体的特性を有し、この電気的特性を用いるものである。

【0005】 本発明に用いる縮合多環芳香族化合物について説明する。本発明に用いる縮合多環芳香族化合物は、その縮合したベンゼン環の数が4以上13以下の化合物またはそれらの混合物である。このような化合物として例えば、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オパレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどを挙げることができる。これらの化合物の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体も本発明に用いることができる。この誘導体としてトリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセナー8、15-キノンなどを挙げることができる。

【0006】 つきに、前記のドーピングが施された縮合多環芳香族化合物薄膜について説明する。本発明のドーピングとは電子授与性分子（アクセクター）または電子供与性分子（ドナー）をドーパントとして該薄膜に導入

することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有する薄膜である。本発明に用いるドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。このアクセプターとしてCl₂、Br₂、I₂、ICl、ICl₃、IBr、IFなどのハロゲン、PF₅、AsF₅、SbF₅、BF₃、BCl₃、BBr₃、SO₃などのルイス酸、HF、HCl、HNO₃、H₂S、O₄、HClO₄、FSO₃H、ClSO₃H、CF₃SO₃Hなどのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、FeCl₃、FeOCl、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoCl₅、WF₅、WCl₆、UF₆、LnCl₃（Ln=La、Ce、Nd、Pr、などのランタノイドとY）などの遷移金属化合物、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、BF₄⁻、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどを挙げることができる。またドナーとしては、Li、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Ybなどの希土類金属、アンモニウムイオン、R₄P⁺、R₄As⁺、R₃S⁺、アセチルコリンなどをあげることができる。これらのドーパントを縮合多環芳香族化合物薄膜に導入するドーピングについて説明する。このドーピングの方法として予め縮合多環芳香族化合物の薄膜を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、縮合多環芳香族化合物薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、個体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげることができる。また液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、たとえば真空蒸着法を用いる場合、縮合多環芳香族化合物とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを縮合多環芳香族化合物薄膜に導入することができる。またスパッタリング法で薄膜を作製する場合、縮合多環芳香族化合物とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができる。

【0007】 縮合多環芳香族化合物薄膜の形成方法として、たとえば真空蒸着法、MBE法、CVD法、スパッタリング法などの乾式薄膜形成法を採用することができる。この縮合多環芳香族化合物薄膜は、基板温度が常温でも優れた平滑性、表面性を有する。また、該化合物の溶液をもちいてスプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法などで薄膜を形成さ

せることができる。

【0008】本発明のトランジスタの構造について説明する。この構造例として電界効果型、バイポーラ型をあげることができる。電界効果型トランジスタ(FET)の構成例として間隔をおいて2つの金属あるいは半導体材料の電極(ドレインとソース)を基板上に形成しておき、その上はドーピングされた縮合多環芳香族化合物薄膜を作製する。さらにこの上に絶縁体薄膜を形成した上に金属あるいは半導体の電極(ゲート)を取り付けることによりFETが作製できる。別の構成として、ゲート電極を基板上に形成した基板上に絶縁体薄膜、ドーピングした縮合多環芳香族薄膜の順で形成し、その上に間隔をおいてドレインとソース電極を取り付ける構成でFETを作製することができる。バイポーラ型の構成例としてp型半導体-n型半導体-p型半導体の構成、n型半導体-p型半導体-n型半導体の構成が適用できる。ドーピングした縮合多環芳香族化合物薄膜はこのp型半導体またはn型半導体として用いる。電子授与性分子をドーパントとしてドーピングした縮合多環芳香族化合物薄膜はp型半導体になりやすく、電子供与性分子をドーパントとしてドーピングした縮合多環芳香族化合物薄膜はn型半導体になりやすい性質を有する。本発明のバイポーラ型トランジスタでは構成される前記のp型半導体あるいはn型半導体のうち少なくとも1つの半導体にドーピングされた縮合多環芳香族化合物薄膜を含有するものである。このバイポーラトランジスタの構成例としては、たとえばp型半導体、n型半導体、p型半導体を順次積層する方法で構成する場合、縮合多環芳香族化合物薄膜を形成させた後、ドーパントを前記のドーピングにより拡散してp型あるいはn型の半導体を作製してバイポーラ型を構成することもできる。このバイポーラ型トランジスタの半導体の一部、FET型トランジスタの基板に縮合多環芳香族化合物以外の半導体を用いることができる。

【0009】ここで用いる縮合多環芳香族化合物以外の半導体として無機半導体、有機半導体のいずれも使用可能である。この具体例として、無機半導体では、たとえばシリコン、ガリウムひ素、ガリウムアルミニウムひ素、ガリウム燐、インジウムひ素、インジウムアンチモン、炭素系半導体、酸化すず、酸化インジウム、酸化チタン、酸化鉛、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、Y-Ba-Cu-O系、Bi-Sr-Ca-Cu-O系などの複合酸化物、有機半導体としてポリアセチレン、ポリアリレンビニレン、ポリチオフエン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチエニレンビニレン、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリピニレンスルフィド、ポリフェニレンなどの共役系高分子とこれらの高分子にアクセプター分子またはドナー分子を導入した導電性高分子、テトラシアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレ

ンテトラシアフルバレン(BEDTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体を挙げることができる。

【0010】また電気的特性検出、他の素子への接合のために電極を設けることができる。この電極の作製法としては、真空蒸着法、MBE法、スパッタ法、スプレーコート法、CVD法など前記の縮合多環芳香族化合物の薄膜形成法が利用できる。また、この電極作製を縮合多環芳香族化合物の薄膜作製より前に行うこともできる。この電極材料として、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ルビジウム、カリウム、マグネシウム、鉄などの金属、前記の縮合多環芳香族化合物以外の半導体、ならびにドーピングされた縮合多環芳香族化合物を用いることができる。

【0011】このようにして作製したトランジスタは、整流特性、増幅特性を示す。本発明のトランジスタは従来の無機材料のトランジスタに比べ作製温度が比較的低いこと、基板材料の限定が小さいなど容易に作製できる特長を有する。また将来分子素子として応用することも可能と思われる工業上有用である。

【0012】

【実施例】次に実施例および参考例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0013】

【実施例1】50 μ m間隔の金電極を取り付けた石英基板上にベンタセン薄膜を2000オングストロームの膜厚で真空蒸着法で形成させた。該薄膜上に絶縁層として窒化シリコンを1000オングストロームの膜厚で設けた上に金薄膜を300オングストロームの膜厚で積層して電極とした。ついでヨウ素ガスをベンタセン薄膜に接触させてドーピングを行いベンタセン薄膜にヨウ素を導入した。この構成で基板側の電極をドレイン、ソース、表面電極をゲートとして電界効果型トランジスタを作製した。このトランジスタの電気的特性を電流-電圧曲線測定より評価した(ヒューレットパッカード製半導体パラメータアナライザー、4145Bを使用した)。ゲート電極に一定電圧を印可しながらドレイン、ソース間電極間の印可電圧を-10から10Vで繰り返し走査してドレインとソース間の電流を検出してI-V曲線を測定した。ゲート電圧は0V、-5V、5Vで変化させて測定した。その結果、明瞭な飽和電流が観測でき、ゲート電圧により飽和電流変化が認められ増幅特性が確認できた。

【0014】

【実施例2】金電極を部分的に設けた石英基板上に絶縁層としてアントラセン薄膜を膜厚2000オングストロームで形成させた後ベンタセン薄膜を膜厚1300オングストロームで作製した。ついでベンタセン薄膜上に50 μ mの間隔を置いて2つの金電極を蒸着した。ここで、基板側の電極をゲート電極、表面の2つの電極をド

レイン、ソース電極として電界効果型トランジスタを構成した。ついで該薄膜をガラス容器に取り付け、Rb金属塊を容器の底に置いた後減圧に保持した。ついで該容器内部を減圧に保持しながら全体を150℃で加熱してベンタセン薄膜にRbを導入してドーピングした。実施例1の電気的特性評価と同様にして、一定のゲート電圧でドレイン、ソース間の電圧を変化させてドレイン-ソース間の電流を測定した。その結果電流-電圧曲線の電流飽和が認められ、ゲート電圧変化によって電流値が変化する増幅特性が認められた。

【0015】

【実施例3】電導度20S/cmのn-型シリコン基板上に酸化シリコン薄膜を膜厚1000オングストロームで形成させて絶縁膜を作製した。この基板上にベンタセンを膜厚2000オングストロームで真空蒸着した。さらに100μmの間隔で金薄膜(300オングストローム膜厚)を形成させて電極とした。ついでベンタセン薄膜をガラス容器に取り付け、ガラス容器の底にカリウム金属塊を入れ減圧(10⁻⁶Torr)に保持した。このガラス容器を減圧に保持しながら、容器を170℃に加熱してカリウム金属塊から発生する蒸気でベンタセン薄膜にカリウムのドーピングを行った。ここでシリコン基板をゲートとして、表面の電極をドレイン、ソースとして電界効果型トランジスタを作製した。実施例1と同様にしてゲート電圧一定のもと、ドレイン-ソース両電極間のI-V曲線を測定した。その結果、ドレイン-ソース間の電圧増加とともに電流値が飽和した。またゲート電圧を5Vから-5Vに変化させることによって、ドレ

イン-ソース間電流が増加することがわかった。

【0016】

【実施例4】あらかじめ2000μmの間隔で金薄膜(500オングストロームの膜厚)を部分的に形成させた石英ガラス基板上の一部にジベンゾベンタセン薄膜を真空蒸着法で膜厚2000オングストロームで作製した。このジベンゾベンタセン薄膜にヨウ素蒸気を接触させてジベンゾベンタセン薄膜にヨウ素をドーピングした。ついで金薄膜のない石英基板上に形成させたジベンゾベンタセンの上にルビジウム金属の線(直径100μm)を置き減圧下(10⁻⁵Torr)50℃に加熱してルビジウムをジベンゾベンタセン薄膜内部に拡散させた。下部の2つの電極とルビジウム金属塊を電極としてバイポーラートランジスタを構成した。下部電極の一つ(コレクタ)の電位が一定の条件でルビジウム金属(ベース)ともう一つの下部電極(エミッタ)間の電圧電流曲線を測定した。その結果電流-電圧曲線の電流値が電圧増加によって急激に増加することがわかった。また、コレクタ電位の変化(0Vから-10V)によってエミッターベース間の電流が増加した。

【0017】

【発明の効果】本発明のトランジスタは通常の無機材料、有機材料の半導体素子と異なり作製が容易でありかつ優れた増幅機能を示す。該トランジスタの製造において基板温度が通常室温で行えるため種々の基板上にダイオードが形成可能である。また、膜質として表面性・平滑性などに優れるため工業上有用である。